

## 公開特許公報

昭53-11841

⑤Int. Cl<sup>2</sup>:  
C 23 F 7/06  
B 05 D 3/10

識別記号

⑥日本分類  
12 A 41  
24(7) A 12厅内整理番号  
7537-42  
7006-37⑦公開 昭和53年(1978)2月2日  
発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑧アルミニウム表面にベーマイト皮膜を形成する方法

アルミニウム株式会社内

⑨特願 昭51-86689

磯山永三

⑩出願 昭51(1976)7月20日

堺市海山町6丁224番地 昭和

⑪発明者 内山利光

アルミニウム株式会社内

同

浦谷和哉

堺市海山町6丁224番地 昭和

アルミニウム株式会社内

長谷川実

堺市海山町6丁224番地 昭和

堺市海山町6丁224番地 昭和

アルミニウム株式会社内

⑫出願人 昭和アルミニウム株式会社

堺市海山町6丁224番地

⑬代理人 弁理士 岸本守一 外2名

## 明細書

## 1. 発明の名称

アルミニウム表面にベーマイト皮膜を形成する方法

の大部分を占めるアルミニウム合金を含むものとする。

## 2. 特許請求の範囲

リチウム塩と塩基性有機化合物とを含有しあつpHが6~13である処理液に、60℃~沸騰温度でアルミニウムを浸漬処理するアルミニウム表面にベーマイト皮膜を形成する方法。

脱イオン水や蒸留水を用いてアルミニウムを加熱処理すると、アルミニウム表面にベーマイト( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ )皮膜が形成されることは古くからよく知られているところである。そして最近では、脱イオン水や蒸留水にアンモニア、アミン類のような塩基性化合物を少量添加して微塩基性処理液を調製し、これを用いて、上記のベーマイト皮膜を形成する方法が知られている。この方法は、主に風呂釜やラジエーターに用いられるアルミニウム製熱交換器において耐食性処理として利用され、さらに得られた皮膜の合成樹脂塗装面に対する密着性がよいこと、ならびにクロメート法のように公害問題を生じるおそれが全くないことから、クロメート法に

## 3. 発明の詳細な説明

この発明は、アルミニウム表面に化学酸化皮膜、特にベーマイト皮膜を形成する方法に関する。

この明細書において、「アルミニウム」という用語は、純アルミニウム、少量の不純物を含む市販のアルミニウムおよびアルミニウムがそ

代わって塗装下地処理にも利用されてきていた。

しかしながら、この方法は以下のようないくつかの欠点を有していた。すなわち、

(1) この方法により形成されたペーマイト皮膜は、通常の水、温水および热水に対しては十分な耐食性を有しているが、海水のような腐食性の強い液体に対しては、良好な耐食性を有しているとは言い難いものであつた。

(2) この方法は、アルミニウムの加熱処理として、煮沸処理とこれに続く加圧蒸気処理とを必要とするので、作業が長期間に及んで非能率的であつた。

(3) この方法で用いられる処理液の建浴水は、脱イオン水または蒸留水でなければならない。工業用水、水道水、地下水などのように種々のイオンを含む水を用いた場合には、ペーマ

イト皮膜が生成しないばかりかアルミニウム表面が褐色乃至黒色に変色する。そのため建浴水として、劣化したイオン交換樹脂で製造された脱イオン水を用いた場合や、前処理で用いた水洗水などが混入した建浴水を用いた場合には、アルミニウム表面に上記の変色現象をきたすおそれがある。したがつて建浴水の管理には常に十分な配慮が要求された。

という点である。

この発明は、上記のようないくつかの欠点に鑑みてなされたものであり、これらの欠点をすべて克服するペーマイト皮膜の形成方法を提供することを目的としている。

この発明は、リチウム塩と塩基性有機化合物とを含有しあつ pH が 6 ~ 13 である処理液に、60℃~沸騰温度でアルミニウムを浸漬処理す

るアルミニウム表面にペーマイト皮膜を形成する方法を要旨としている。

この発明におけるリチウム塩は、水溶性のものであればいずれのものであつてもよく、その例としてはリチウムの塩化物、臭化物のようなハロゲン化物；リチウムの硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、炭酸塩のような無機塩；リチウムのシウ酸塩、乳酸塩のような有機塩が挙げられる。これらリチウム塩は、単独で用いても 2 種以上を併用して用いてよい。そして用いられるリチウム塩の種類によって、生成する皮膜の構造および生成速度が異なる。たとえばリチウム塩として塩化リチウムを用いた場合には、板状結晶でかつ厚い皮膜が生成し、硝酸塩や硫酸塩のようなリチウムの無機塩を用いた場合には、粒状結晶でかつ厚い皮膜が生成し、シウ酸塩や

乳酸塩のようなリチウムの有機塩を用いた場合には、半透明かつ緻密で、無機塩の場合に比べて薄い皮膜が生成する。処理液におけるリチウム塩の濃度は、 $10^{-3}$  ~ 5 モル/l が好ましく、特に  $10^{-2}$  ~ 0.5 モル/l が好ましい。濃度が  $10^{-3}$  モル/l 未満の場合には、ペーマイト皮膜の形成が不均一なものとなり、逆に濃度が 5 モル/l を越えると処理液中にリチウムの水酸化物が沈殿するので、いずれの場合も好ましくない。

塩基性有機化合物は、アルミニウム表面に生成するペーマイト皮膜を均一な厚さのものとするためのものであり、pH を調整しかつリチウムの水酸化物の沈殿を防止する作用を果すものである。この例としては、ヒドラジン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノエチルアミン、ジエチル

アミン、トリエチルアミンなどのアミン類が挙げられる。塩基性有機化合物の濃度は、 $10^{-5}$ ～ $1\text{モル/L}$ が好ましく、特に $10^{-3}$ ～ $0.1\text{モル/L}$ が好ましい。濃度が $10^{-5}$ 未満の場合には、ペーマイト皮膜の形成が十分に進まずかつ処理液中にリチウムの水酸化物が沈殿することを防止できず、逆に濃度が $1\text{モル/L}$ を超えると、処理液のpHが高くなりすぎるので、いずれの場合も好ましくない。

処理液のpHは6～13の範囲内にある。pHが6未満ではアルミニウム表面におけるペーマイト皮膜の形成が乏しく、逆にpHが13を超えるとアルカリによるアルミニウム表面のエッティングが進行しすぎるので、いずれの場合も好ましくない。特に好ましいpHの範囲は8～12である。pH調整剤としては、上述の塩基性有

機化合物類のほか、アンモニア水、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、同炭酸塩、同重炭酸塩、同酢酸塩、同リン酸塩、同ホウ酸塩、同ケイ酸塩のような塩類、アルミニ酸塩などが挙げられる。アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩類を用いた場合には、緻密で堅牢な皮膜が生成する。またアルミニ酸塩を用いた場合には、皮膜の溶解が抑制されて、均一で厚い皮膜が短時間のうちに生成する。

アルミニウムの浸漬処理は、処理液の温度が60℃～沸騰温度において行なわれる。処理液の温度が60℃未満ではペーマイト皮膜の生成に長時間を要するので好ましくない。温度は上記範囲内において高いほど厚い皮膜が得られる。

浸漬処理時間は、長時間である方が厚い皮膜を形成できるが、通常は5～60分で十分な厚

さの皮膜を得ることができる。

処理液の調製に用いられる建浴水は、脱イオン水、蒸留水のほか水道水、地下水のように種々のイオンを含有する水であつてもよい。この理由は明確ではないが、つぎのように考えられる。すなわち、この発明におけるリチウム塩は、アルミニウム表面を褐色乃至黒色に変色させる現象をもたらす鉄イオン等のイオンが処理液中でアルミニウム表面に付着することを妨げる作用を有するからである。

この浸漬処理によって、アルミニウム表面に厚さ約 $0.1$ ～ $5\mu$ のペーマイト皮膜が形成される。そしてこの皮膜は孔を生じるおそれがなく、海水に対しても優れた耐食性を有するものである。

なお、この発明における処理液に、さらにリ

チウム塩以外のアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩を含有したもの用いた場合には、含有しないものを用いた場合に比べて一層厚くて耐食性に優れたペーマイト皮膜が生成する。またこの発明により形成されたペーマイト皮膜に、約1～5気圧の圧力で加圧蒸気処理を施すことにより皮膜の耐食性を一層向上させることができる。

この発明は以上のとおり構成されているので、建浴水として脱イオン水、蒸留水のほかに工業用水、水道水、地下水などを用いることができ、処理時間を単縮させて作業能率の向上を図ることができる。そして得られたペーマイト皮膜は、優れた耐食性を有するものであり、海水に対してもアルミニウムを効果的に保護することができる。

以下、この発明の実施例を示す。もつともこの発明はこれら実施例によって限定されるものではない。

各実施例において、JIS A1100-H24のアルミニウム材を用いて、表1の条件で表面にペーマイト皮膜を形成した。さらに得られた皮膜について表2のとおり性能試験を行った。

(以下余白)

実施例 番号	処理液 試験成績				処理液 のpH	浸漬処理 条件
	純浴水	リチウム塩	塗基性有機化合物	その他の 試験結果		
1	脱イオン水	LiCl, 0.2モル/l	トリエタノール アミン 0.025モル/l	アラベニンソーダ 0.005モル/l	11.0	95°C以上の 温度で20分 間浸漬する
2	#	LiNO <sub>3</sub> , 0.1モル/l	#	炭酸ナトリウム 0.01モル/l	10.3	#
3	#	CH <sub>3</sub> COOLi, 0.1モル/l	#	#	—	10.1
4	#	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 0.03モル/l	モジエクアミン 0.05モル/l	—	—	11.3
5	#	COOLi-COOLi, 0.2モル/l	ジエタノールアミン 0.05モル/l	—	—	10.3
6	#	LiCl, 0.05モル/l	トリエタノールアミン 0.04モル/l	MgSO <sub>4</sub> 0.01モル/l	9.8	#
7	水道水	LiNO <sub>3</sub> , 0.2モル/l	トリエタノールアミン 0.04モル/l	—	—	10.2
比較例	脱イオン水	トリエタノールアミン 0.025モル/l	—	—	—	沸騰温度で 20分間浸漬する

(なお、脱イオン水は比抵抗が50000Ωcm以上ものであり、水道水は大阪府堺市の中水道水である。)

表 2						
試験項目 試料	外観	皮膜重量 (mg/dm <sup>2</sup> )	耐アルカリ り値 (秒)	自然海水浸漬 試験(期間: 5ヶ月間)	孔食発生促進 液による腐食 試験(浸漬時 間:100時間)	
実施例1 で得た試 料	乳白色	62.1	55	貝類、海藻が付着したが孔食の発生は殆んど認められなかつた。	孔食の発生はほとんど認められなかつた。	
実施例2 で得た試 料	#	55.8	52	#	#	
実施例3 で得た試 料	#	47.9	49	#	#	
実施例4 で得た試 料	灰白色	58.3	55	#	#	
実施例5 で得た試 料	ごく薄い乳白色	40.5	44	#	#	
実施例6 で得た試 料	#	53.8	41	#	#	
実施例7 で得た試 料	#	45.8	49	#	#	
比較例で 得た試料	銀白色	11.3	12	貝類、海藻が付着し、斑点状の腐食が生じた。	浅い孔食が全面に少数発生した。	
無処理の アルミニウム	#	—	1	貝類、海藻が付着すると共にアルミニウム素地には孔食が多数発生した。	深い孔食が全面に多数発生した。	

[なお、皮膜重量の測定は、JIS H8680「陽極酸化皮膜厚さ試験方法」における皮膜重量試験方法に準じて行つた。耐アルカリ値は、JIS H8681「陽極酸化皮膜の耐食試験方法」におけるアルカリ滴下試験方法と同様の条件で、NaOH液を滴下してからアルミニウム表面より気泡が発生するまでの時間により、アルカリ性に対する耐食性を評価したものである。孔食発生促進液による腐食試験は、NaCl (0.005重量%) と CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O (0.005重量%) を含む液に試料を浸漬することにより行つた。]

以上

特許出願人 昭和アルミニウム株式会社

代理人 岸本守一 外2名

外2名